

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-038327

(43)Date of publication of application : 19.02.1991

(51)Int.Cl.

B29D 31/00
B29C 67/14
C08J 5/04
C30B 29/62
D01F 9/12
// B29K105:06
B29L 31:16

(21)Application number : 01-173776

(71)Applicant : NIKKISO CO LTD

(22)Date of filing : 05.07.1989

(72)Inventor : HARADA MINORU
KAWAMURA FUMIO
NODA TOSHIKI

(54) SLIDING MATERIAL**(57)Abstract:**

PURPOSE: To obtain a sliding material consisting of fiber reinforced synthetic resin with excellent abrasion resistance by mixing carbon fibers by vapor growth having a specific value in its surface distance, aspect ratio and diameter and/or graphite whiskers having specific surface distances which are obtained by heat-treating the carbon fibers by vapor growth, and resin.

CONSTITUTION: A sliding material is made of carbon fibers by vapor growth having 3.47 - 3.43 in its surface distances d (\AA), 50 - 500 in aspect ratio, and 5 μm or less in its diameter, and/or, mixture of graphite whiskers having 3.43 - 3.35 in its surface distances d (\AA) which are obtained by heat-treating the carbon fiber by vapor growth, and resin. In particular, as carbon fibers by vapor growth it contains ones manufactured by a fluidized vapor growth method. It preferably contains still further carbonaceous granular crystal. The carbon fibers by vapor growth manufactured by a fluidized vapor growth method are formed having round end parts, and when the carbon fibers by vapor growth are filled in a matrix, the occurrence of micro-cracks and the like become less, and thus it may be a sliding material having excellent abrasion resistance.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's]

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑫ 公開特許公報(A) 平3-38327

⑬ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成3年(1991)2月19日

B 29 D 31/00
 B 29 C 67/14
 C 08 J 5/04
 C 30 B 29/62
 D 01 F 9/12
 // B 29 K 105:06
 B 29 L 31:16

X

A

6949-4F
 6639-4F
 6639-4F
 7158-4G
 7199-4L
 4F
 4F

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全5頁)

⑮ 発明の名称 摺動材

⑯ 特 願 平1-173776

⑰ 出 願 平1(1989)7月5日

⑱ 発 明 者 原 田 稔 東京都渋谷区恵比寿3丁目43番2号 日機装株式会社内
 ⑲ 発 明 者 河 村 文 夫 東京都渋谷区恵比寿3丁目43番2号 日機装株式会社内
 ⑲ 発 明 者 野 田 俊 彬 東京都渋谷区恵比寿3丁目43番2号 日機装株式会社内
 ⑳ 出 願 人 日 機 装 株 式 会 社 東京都渋谷区恵比寿3丁目43番2号
 ㉑ 代 理 人 弁 理 士 福 村 直 樹

明 細 書

1. 発明の名称

摺動材

2. 特許請求の範囲

- (1) 面間隔 d (μ) が 3.47~3.43、アスペクト比が 50~500、直径が 5 μm 以下である気相成長炭素繊維、および/または、前記気相成長炭素繊維を加熱処理することによって得られた、面間隔 d (μ) が 3.43~3.35 のグラファイトフィスカーと合成樹脂とを、混合してなる摺動材。
- (2) 前記気相成長炭素繊維が流動気相成長法により製造された炭素繊維である前記請求項 1 に記載の摺動材。
- (3) 炭素質粒状結晶を含有する前記請求項 1 または 2 に記載の摺動材。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、摺動材に関し、さらに詳しくは、合成樹脂に、特定の気相成長炭素繊維および/また

は特定のグラファイトフィスカーを合成樹脂に充填してなる摺動材に関する。

〔従来の技術〕

主として、機械的特性の向上を目的として、炭素繊維を合成樹脂に混入した複合材は、航空、宇宙用途、自動車用途、スポーツ用具、汎用工業材料などの広い分野で使われるようになってきている。

これらの繊維充填材として用いられている炭素繊維は、主にアクリル系繊維あるいはビッチ系繊維を焼成したものである。

〔発明が解決しようとする課題〕

このような従来の炭素繊維を充填材として使用した複合材は、衝撃強度、引張強度等の点では優れているものの、耐摩耗性は不満足であるため、各種工業用の摺動部材として使用するには、使用寿命が短かく、実用に供しても必ずしも望ましい結果が得られていない。

また、一般に摺動材の相手材は鋼が一般的であるが、アルミニウムが使用されることも有る。

ところで、従来、合成樹脂を用いた複合材では優れた増動材はほとんど見当らず、特に相手材がアルミニウムである場合、増動材がアルミニウムの表面を損傷させ、また増動材自身も摩耗するので、このような場合の適切な増動材がないのが現状である。

本発明の目的は、かかる従来の問題点を解消し、耐摩耗性に優れた繊維強化合成樹脂からなる西期的な増動材を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

前記課題を解決するための本発明は、面間隔 d (入) が $3.47 \sim 3.43$ 、アスペクト比が $50 \sim 500$ 、直径が $5 \mu m$ 以下である気相成長炭素繊維、および/または、前記気相成長炭素繊維を加熱処理することによって得られた、面間隔 d (入) が $3.43 \sim 3.35$ のグラファイトウィスカーと合成樹脂とを、混合してなる増動材であり、特に、前記気相成長炭素繊維として流動気相成長法により製造されたものを含有する増動材であり、また、さら

気相成長炭素繊維を使用することもできるが、前記流動気相成長法により製造された気相成長炭素繊維が好ましい。前記流動気相成長法により製造された気相成長炭素繊維は、その端部が丸く形成される。したがって、この気相成長炭素繊維を充填材としてマトリクス中に分散もしくは混合、充填すると、気相成長炭素繊維の端部近傍におけるマトリクス中にマイクロクラック等の発生が少なくなり、この気相成長炭素繊維を充填したマトリクスは、良好な耐摩耗性を有する増動材となる。

そして、本発明では特に、気相生長法により製造された気相成長炭素繊維の中でも、その面間隔 d (入) が $3.47 \sim 3.43$ 、アスペクト比が $50 \sim 500$ 、直径が $5 \mu m$ 以下であるに限定される。

このように特に限定された気相成長炭素繊維は以下のようにして製造することができる。

たとえば、ベンゼン、メタン、一酸化炭素等の炭素化合物と、触媒である鉄、ニッケル等を含有する有機遷移金属化合物のガスと、水素等のキャリアガスとの混合ガスを $1,000 \sim 1,300$ °C の炉

に好ましくは炭素質粒状結晶をさらに含有している増動材である。

本発明における気相成長炭素繊維は、流動気相生長法により製造されると共に、面間隔 d (入) が $3.47 \sim 3.43$ 、アスペクト比が $50 \sim 500$ 、好ましくは $100 \sim 200$ 、直径が $5 \mu m$ 以下、好ましくは $0.2 \sim 1 \mu m$ である。

本発明で使用する気相成長炭素繊維は、アクリル系繊維あるいはビッチ系繊維等を焼成したとは異なり、気相成長法と称される方法により製造される炭素繊維であることが好ましい。

気相成長法には、(1) 遷移金属微粒子を触媒として基板上に付着させ、その上に炭化水素を含有する原料ガスを供給し、加熱することにより、基板上に炭素繊維を成長させる基板法と、(2) 炭化水素ガスと触媒である有機金属化合物ガスおよびキャリアガスとを混合して、反応管内で連続的に反応させ、空間中に浮遊させながら炭素繊維を成長させる流動気相成長法とがある。

本発明においては前記基板法により製造された

内で加熱することにより前記面間隔 d (入) が $3.47 \sim 3.43$ 、アスペクト比が $50 \sim 500$ 、直径が $5 \mu m$ 以下である気相成長炭素繊維を得ることができる。

一方、前記のようにして製造された気相成長炭素繊維を、 $1,500 \sim 3,000$ °C、好ましくは $2,500 \sim 2,800$ °C に加熱することによって、面間隔 d (入) は $3.43 \sim 3.35$ 、好ましくは $3.38 \sim 3.35$ であるグラファイトウィスカーを製造することができる。

本発明においては、前記特定の気相成長炭素繊維および前記グラファイトウィスカーをそれぞれ単独で使用することもできるのであるが、両者を混合して使用することもできる。

いずれにしても、その配合量は、体積含有率 (Vf) で 5% 以上、特に $10 \sim 30\%$ であるのが望ましい。

配合量が 5% 未満であると、増動材の耐摩耗性の改善が不十分になることがある。

また、本発明においては、炭素質粒状結晶を配

合することもできる。

好適な炭素質粒状結晶は、その粒径が $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ であり、特に $0.2 \sim 0.5 \mu\text{m}$ である。

炭素質粒状結晶の配合量としては、前記気相成長炭素繊維に対して通常、 $10 \sim 60\%$ 、好ましくは $20 \sim 40\%$ である。

前記特定の気相成長炭素繊維および／またはグラファイトフィスカーとともに前記炭素質粒状結晶を配合すると、増粘性を付与するという効果がある。

合成樹脂としては、エポキシ樹脂、ナイロン樹脂、DAP樹脂、フェノール樹脂、四フッ化樹脂、ポリアセタール樹脂、塩化ビニル樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、不飽和ポリエーテルスルホン樹脂、ポリアリレンスルホン樹脂等を用いることができる。

本発明における気相成長炭素繊維および／またはグラファイトフィスカーを合成樹脂へ添加混合する方法としては、通常の含浸法あるいはブレンディング法等を採用することができるが、均一な

分散がきわめて重要である。このように充填材を合成樹脂へ混入させた後、所望の形状の増粘材に成形する。

なお、分散に先立ち、前記気相成長炭素繊維に、必要に応じて表面処理、たとえば、酸化処理を行ない、充填材として界面特性を改良しても良い。

[実施例]

以下の実施例により本発明を更に詳細に説明する。

なお、増粘材サンプルの耐摩耗性は下記の方法により評価した。

試験装置として、ビン-ディスク型摩耗試験機を使用し、ディスクには、灯油中で1500番耐水研磨紙により表面を粗さ(Ra)が $0.04 \sim 0.1 \mu\text{m}$ になるように仕上げた純度99.7重量%以上の純アルミニウム(JISA1070)ディスクを用いた。増粘材サンプルとしては、直径4mm、長さ50mmのビン形状に成形したものを使用し、このビン状試料を

12.79Nの一定荷重下で前記ディスクと摩擦させ、非接触変位計[「GAP-SENSE AEC-55 ブローブPU-09」、鶴電子応用社製]を用いて摩擦前と摩擦後のビンの距離を測定することにより、全比摩耗量($\text{mm}^3/\text{N}\cdot\text{mm}$)を算出し、耐摩耗性を評価した。ここで、全比摩耗量とは、ビンの比摩耗量とディスクの比摩耗量とを加えたものである。

なお、ディスクの摩擦軌道の直径は20mm、摩擦速度は0.2mm/秒、測定温度は室温であった。

(実施例1～11、比較例1、2)

実施例1～11においては、流動気相成長法により作成し、直径、アスペクト比、面間隔を種々変更した気相成長炭素繊維を、その体積含有率(Vf)を種々変更して、エポキシ樹脂(チバガイギー社製)へ混入した後、成形して、直径4mm、長さ50mmのビン状試料を作成した。

このビン状試料について、ビン-ディスク型摩耗試験機で全比摩耗量を測定した結果は、第1表に示す通りであった。

一方、比較例1にあつては、充填材(流動気相成長法により製造した気相成長炭素繊維)をまったく加えない場合について、比較例2についてはSICフィスカーを使用した場合について、同様に全比摩耗量を測定した結果を、第1表に示す。
(本頁以下、余白)

第 1 表

| 実施例 | 充填材 | 体積含有率(Vf)(%) | 直 径 (μm) | アスペクト比 | 面間隔 (μ) | 全比摩耗量 ($\text{mm}^3/\text{N}\cdot\text{mm}$) |
|--------|----------|--------------|--------------------------|--------|------------------|---|
| 実施例 1 | * 1 | 1 | 0.5 | 180 | 3.442 | 3.04×10^{-7} |
| 実施例 2 | " | 3 | 0.6 | 170 | 3.445 | 9.03×10^{-8} |
| 実施例 3 | " | 5 | 0.5 | 170 | 3.445 | 4.50×10^{-8} |
| 実施例 4 | " | 10 | 2 | 180 | 3.444 | 5.12×10^{-8} |
| 実施例 5 | " | 10 | 0.12 | 180 | 3.445 | 3.83×10^{-8} |
| 実施例 6 | " | 10 | 0.9 | 175 | 3.446 | 3.77×10^{-8} |
| 実施例 7 | " | 10 | 0.5 | 52 | 3.445 | 3.55×10^{-8} |
| 実施例 8 | " | 10 | 0.6 | 480 | 3.446 | 3.81×10^{-8} |
| 実施例 9 | " | 10 | 0.6 | 170 | 3.440 | 5.33×10^{-8} |
| 実施例 10 | " | 10 | 4 | 90 | 3.468 | 3.56×10^{-8} |
| 実施例 11 | " | 10 | 0.5 | 175 | 3.470 | 9.12×10^{-7} |
| 比較例 1 | — | — | — | — | — | 1.30×10^{-7} |
| 比較例 2 | SiCウイスキー | 10 | 0.5 | 30 | 2.519 | 3.21×10^{-7} |

* 1 : 流動気相成長法により製造された気相成長炭素繊維

第 1 表に示した結果からも明らかなように、流動気相成長炭素繊維を含む試料（実施例 1～11）は、全比摩耗量が低く、耐摩耗性に優れているが、充填材を含まない試料（比較例 1）および SiC ウイスキーを含む試料（比較例 2）の全比摩耗量は大きく、耐摩耗性が劣っていた。

特に、流動気相成長法により製造した気相成長炭素繊維の体積含有率（Vf）が 5% 以上であり、直径が $5 \mu\text{m}$ 以下、アスペクト比が 50～500、面間隔 d（ μ ）が 3.47～3.43 である場合には、耐摩耗性が良好であった。

（実施例 12～17）

実施例 1～11 の気相成長炭素繊維に代えて、炭気相成長炭素繊維を更に 2,400～2,700℃ で加熱して黒鉛化したグラファイトウイスキーを使用した試料について、同様に全比摩耗量を測定した。結果を第 2 表に示す。

なお、グラファイトウイスキーの体積含有率（Vf）、直径、アスペクト比、面間隔は第 2 表に示す通りであった。

第 2 表

| 実施例 | 充填材 | 体積含有率(Vf)(%) | 直 径 (μm) | アスペクト比 | 面間隔 (μ) | 全比摩耗量 ($\text{mm}^3/\text{N}\cdot\text{mm}$) |
|--------|-----|--------------|--------------------------|--------|------------------|---|
| 実施例 12 | GW | 1 | 0.5 | 180 | 3.362 | 8.70×10^{-8} |
| 実施例 13 | GW | 3 | 0.6 | 105 | 3.375 | 6.63×10^{-8} |
| 実施例 14 | GW | 5 | 0.3 | 300 | 3.362 | 9.52×10^{-8} |
| 実施例 15 | GW | 10 | 0.5 | 150 | 3.363 | 3.50×10^{-8} |
| 実施例 16 | GW | 5 | 1.5 | 50 | 3.365 | 6.50×10^{-8} |
| 実施例 17 | GW | 5 | 0.5 | 60 | 3.363 | 8.34×10^{-8} |

GW : グラファイトウイスキー

第 2 表に示した結果からも明らかなように、いずれの試料も全比摩耗量が少なく、耐摩耗性に優れているが、特にグラファイトウイスキーの体積含有率が 5% 以上で、直径が $5 \mu\text{m}$ 、アスペクト比が 50～500、面間隔 d（ μ ）が 3.43～3.35 の範囲内にあるときに、耐摩耗性が特に良好であった。

（実施例 18、19）

実施例 1～11 で用いた気相成長炭素繊維および実施例 12～17 で用いたグラファイトウイスキー（それぞれの直径、アスペクト比、面間隔 d（ μ ）は、第 3 表に示す通り）を、ナイロン樹脂〔三変化工業（株）製〕へ体積含有率が 5% となるようにそれぞれ混入し、同様にして全比摩耗量を測定した。結果は第 3 表に示す通りであり、優れた耐摩耗性を示した。

第 3 表

| 実施例 | 充填材 | 体積含有率Vf (%) | 直径 (μm) | アスペクト比 | 面間隔 (Å) | 全比摩耗量 (mm ³ /N・mm) |
|-------|-----|-------------|---------|--------|---------|-------------------------------|
| 実施例18 | GW | 5 | 0.5 | 180 | 3.368 | 6.85×10^{-9} |
| 実施例19 | *1 | 5 | 0.5 | 150 | 3.445 | 2.60×10^{-8} |

GW: グラファイトウィスカー

*1: 流動気相成長法により製造された気相成長炭素繊維

(実施例20、21)

直径が0.6 μmであり、アスペクト比が110であり、面間隔d (Å) が3.36であるグラファイトウィスカーに対して30重量%になるように、粒径が0.4 μmである炭素質粒状結晶を配合したグラファイトウィスカーをエポキシ樹脂(チバガイギー社製)に混入した後、成形して直径4 mm、長さ50 mmのピン状試料を作成した。

このピン状試料について、ピン-ディスク型摩耗試験機で全比摩耗量を測定した。

その結果を第4表に示す。

第4表

| 実施例 | 体積含有率 (Vf) | 全比摩耗量 (mm ³ /N・mm) |
|-------|------------|-------------------------------|
| 実施例20 | 10 | 3.08×10^{-9} |
| 実施例21 | 20 | 1.03×10^{-9} |

(実施例22、23)

前記実施例20、21において、表面を粗さ(Ra)が0.04~0.1 μmになるように仕上げた純度99.7重量%以上の純アルミニウム(JISA1070)ディスクに代えて、表面を粗さ(Ra)が0.04~0.1 μmになるように仕上げた冷間圧延ステンレス鋼(SUS 316)を用いたほかは、前記実施例20、21と同様に実施した。

その結果を第5表に示す。

(実施例24、25)

前記実施例20、21において、表面を粗さ(Ra)が0.04~0.1 μmになるように仕上げた純度99.7重量%以上の純アルミニウム(JISA1070)ディスクに代えて、表面を粗さ(Ra)が0.04~0.1 μmになるように仕上げたハードクロムメッキを施したディスクを用いたほかは、前記実施例20、21と同様に実施した。

その結果を第5表に示す。

第5表

| 実施例 | 体積含有率 (Vf) | 全比摩耗量 (mm ³ /N・mm) |
|-------|------------|-------------------------------|
| 実施例22 | 10 | 1.27×10^{-9} |
| 実施例23 | 20 | 5.01×10^{-10} |
| 実施例24 | 10 | 1.13×10^{-9} |
| 実施例25 | 20 | 2.94×10^{-9} |

[発明の効果]

本発明によれば、耐摩耗性に優れ、使用寿命の長い潤滑材を提供することができる。

特許出願人 日機装株式会社
代理人 弁理士 福村直樹

